

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料炭化水素の硫黄分を除去する脱硫部と、

上記脱硫部で脱硫された原料炭化水素に水蒸気を加えて水蒸気改質することで水素含有ガスを生成する水蒸気改質部と、

上記水素含有ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素および水素に転換するガス変成部と、

該ガス変成部でガス変成された水素含有ガスを高純度水素に精製する P S A 部と、

水素含有の可燃性ガスと空気中の酸素とを燃焼反応させて、上記水蒸気改質部を加熱する触媒燃焼部とを備えた水素製造装置の起動方法において、

上記触媒燃焼部に、高純度水素と空気とを供給して触媒燃焼反応を起こさせることで上記水蒸気改質部を昇温させ、

該水蒸気改質部の温度が水蒸気改質の開始温度に達したとき、上記水蒸気および上記原料炭化水素の供給を開始する水素製造装置の起動方法。

【請求項 2】 上記ガス変成後の水素含有ガスの水素含有量が安定するまで、該水素含有ガスは上記 P S A 部を迂回し上記触媒燃焼部に供給して燃焼させ、上記水素含有ガスが安定してから上記 P S A 部に供給を開始し高純度水素に精製する請求項 1 に記載の水素製造装置の起動方法。

【請求項 3】 上記高純度水素は、燃料電池に供給される請求項 1 または請求項 2 記載の水素製造装置の起動方法。

【請求項 4】 上記脱硫部が、原料炭化水素に水添脱硫用水素を添加したのち、上記原料炭化水素中の硫黄分を脱硫して除去する水添脱硫部である請求項 1 ～請求項 3 のうち、何れか 1 項に記載の水素製造装置の起動方法。

【請求項 5】 上記 P S A 部から得られた高純度水素を貯蔵する水素貯蔵部を有する請求項 1 ～請求項 4 のうち、何れか 1 項に記載の水素製造装置の起動方法。

【請求項 6】 上記水素貯蔵部内の高純度水素を、水添脱硫用水素として上記水添脱硫部に供給する請求項 5 に記載の水素製造装置の起動方法。

【請求項 7】 原料炭化水素の硫黄分を除去する脱硫部と、

上記脱硫部で脱硫された原料炭化水素に水蒸気を加えて水蒸気改質することで水素含有ガスを生成する水蒸気改質部と、

上記水素含有ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素および水素に転換するガス変成部と、

該ガス変成部でガス変成された水素含有ガスを高純度水素に精製する P S A 部と、

水素含有の可燃性ガスと空気中の酸素とを燃焼反応させて、上記水蒸気改質部を加熱する触媒燃焼部とを備えた水素製造装置の停止方法において、

上記 P S A 部を停止し、上記ガス変成後の水素含有ガスは該 P S A 部を迂回し上記触媒燃焼部に供給して燃焼させ、

上記触媒燃焼部への空気の供給量を徐々に下げて、該触媒燃焼部から排出された燃焼ガス中の酸素濃度を低下させ、

該触媒燃焼部からの燃焼ガスを水素製造装置の反応系内に供給し、

上記原料炭化水素と水蒸気の供給量を徐々に減らしながら、この反応系内の可燃性ガスの濃度を低下させ、

その後、上記触媒燃焼部への空気の供給を停止し、上記反応系内の温度が低下したのち上記水素製造装置を停止する水素製造装置の停止方法。

【請求項 8】 上記高純度水素は、燃料電池に供給される請求項 7 記載の水素製造装置の停止方法。

【請求項 9】 上記脱硫部が、原料炭化水素に水添脱硫用水素を添加したのち、上記原料炭化水素中の硫黄分を脱硫して除去する水添脱硫部である請求項 7 または請求項 8 記載の水素製造装置の停止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水蒸気改質部を含む水素製造装置、または燃料電池システムやそれ以外の用途に用いられる水素製造装置の起動および停止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般的な水素製造装置の起動・停止は、ポンペに充填された窒素などの不活性ガスを使用する。起動時は、ポンペより窒素を系内に流しながら、バーナなどで昇温、脱硫用の水添ガスとして水素ポンペより水素を供給する。停止時は、窒素で可燃性ガスを置換してから降温操作を行う。この方式により、触媒の酸化を防止できるとともに、安全に操作を行なうことができる。しかしながら、この方式の欠点としては、窒素ポンペや水素ポンペなどが必要であり、コスト高、設置スペースが大きくなるという問題点がある。また、不活性ガスを切らしている場合には、起動・停止操作が行えず、ポンペの取り替えが面倒でかつ高圧であるため、危険である。そのほか、小型装置（例えば、家庭用や車載用燃料電池の水素製造装置）や諸事情などで、窒素ポンペや水素ポンペなどを設置できない場合も考えられ、さらに水素および窒素のインフラが整備されていないなどの問題点もある。

【0003】なお、原料炭化水素の供給を停止したのち、触媒が酸化しない程度まで徐々に降温してから、空気で置換する方法も考えられる。しかしながら、この方法によれば、可燃性ガス中に空気を供給するため、危険をともなうといった問題が懸念される。さらに、水蒸気改質部の加熱は、バーナの使用が一般的であるが、可燃性ガス濃度が低下すると燃焼が停止してしまうという問

題点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術を背景になされたもので、水素製造装置において窒素ポンベや水素ポンベなどのポンベを必要としないので、コストの低減を図ることができ、またポンベの設置スペースが不必要となるため装置のコンパクト化が図れるとともに、面倒で危険をとまなうポンベの取り替え作業に要する時間も削減できる水素製造装置の起動方法およびその停止方法を提供するものである。また、本発明は、ポンベを設置できない家庭用燃料電池や車載用燃料電池、およびその他の燃料電池、オンサイト水素製造装置などで、水素ポンベや窒素ポンベ、またバーナや、特別な電力などを使用せず、安全な水素製造装置の起動方法およびその停止方法を提供することを、その目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、原料炭化水素の硫黄分を除去する脱硫部と、上記脱硫部で脱硫された原料炭化水素に水蒸気を加えて水蒸気改質することで水素含有ガスを生成する水蒸気改質部と、上記水素含有ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素および水素に転換するガス変成部と、該ガス変成部でガス変成された水素含有ガスを高純度水素に精製するPSA部と、水素含有の可燃性ガスと空気中の酸素とを燃焼反応させて、上記水蒸気改質部を加熱する触媒燃焼部とを備えた水素製造装置の起動方法において、上記触媒燃焼部に、高純度水素と空気とを供給して触媒燃焼反応を起こさせることで上記水蒸気改質部を昇温させ、該水蒸気改質部の温度が水蒸気改質の開始温度に達したとき、上記水蒸気および上記原料炭化水素の供給を開始する水素製造装置の起動方法である。

【0006】請求項2記載の発明は、上記ガス変成後の水素含有ガスの水素含有量が安定するまで、該水素含有ガスは上記PSA部を迂回し上記触媒燃焼部に供給して燃焼させ、上記水素含有ガスが安定してから上記PSA部に供給を開始し高純度水素に精製する請求項1に記載の水素製造装置の起動方法である。

【0007】請求項3記載の発明は、上記高純度水素は、燃料電池に供給される請求項1または請求項2記載の水素製造装置の起動方法である。

【0008】請求項4記載の発明は、上記脱硫部が、原料炭化水素に水添脱硫用水素を添加したのち、上記原料炭化水素中の硫黄分を脱硫して除去する水添脱硫部である請求項1～請求項3のうち、何れか1項に記載の水素製造装置の起動方法である。

【0009】請求項5記載の発明は、上記PSA部から得られた高純度水素を貯蔵する水素貯蔵部を有する請求項1～請求項4のうち、何れか1項に記載の水素製造装置の起動方法である。

【0010】請求項6記載の発明は、上記水素貯蔵部内の高純度水素を、水添脱硫用水素として上記水添脱硫部に供給する請求項5に記載の水素製造装置の起動方法である。

【0011】請求項7記載の発明は、原料炭化水素の硫黄分を除去する脱硫部と、上記脱硫部で脱硫された原料炭化水素に水蒸気を加えて水蒸気改質することで水素含有ガスを生成する水蒸気改質部と、上記水素含有ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素および水素に転換するガス変成部と、該ガス変成部でガス変成された水素含有ガスを高純度水素に精製するPSA部と、水素含有の可燃性ガスと空気中の酸素とを燃焼反応させて、上記水蒸気改質部を加熱する触媒燃焼部とを備えた水素製造装置の停止方法において、上記PSA部を停止し、上記ガス変成後の水素含有ガスは該PSA部を迂回し上記触媒燃焼部に供給して燃焼させ、上記触媒燃焼部への空気の供給量を徐々に下げて、該触媒燃焼部から排出された燃焼ガス中の酸素濃度を低下させ、該触媒燃焼部からの燃焼ガスを水素製造装置の反応系内に供給し、上記原料炭化水素と水蒸気の供給量を徐々に減らしながら、この反応系内の可燃性ガスの濃度を低下させ、その後、上記触媒燃焼部への空気の供給を停止し、上記反応系内の温度が低下したのち上記水素製造装置を停止する水素製造装置の停止方法である。

【0012】請求項8記載の発明は、上記高純度水素は、燃料電池に供給される請求項7記載の水素製造装置の停止方法である。

【0013】請求項9記載の発明は、上記脱硫部が、原料炭化水素に水添脱硫用水素を添加したのち、上記原料炭化水素中の硫黄分を脱硫して除去する水添脱硫部である請求項7または請求項8記載の水素製造装置の停止方法である。

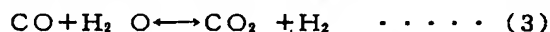
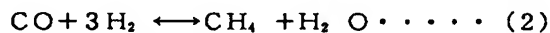
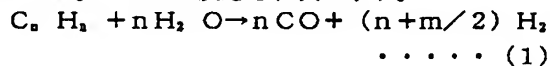
【0014】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、図面に基づいて説明する。図1は、本発明の一実施の形態に係る水素製造装置の起動方法を示す系統図である。図2は、本発明の一実施の形態に係る水素製造装置の停止方法を示す系統図である。図1において、符号10は、都市ガス、LPG、灯油、メタノールなどを原料とする水素製造装置である。なお、ここでは、都市ガスを採用している。以下、この水素製造装置10の各構成部を説明する。符号11は、都市ガスを水添脱硫部（脱硫部）12へ供給する圧縮機である。この水添脱硫部12は、上流側の水素化触媒層と、下流側の脱硫剤層とに分かれている。水添脱硫部12では、圧縮機11により供給された都市ガスに、後述するPSA部17で圧力吸着分離された高純度水素（精製水素）の一部を水添脱硫用水素として添加することにより、都市ガス中の硫黄分が脱硫される。

【0015】水素化触媒としては、ニッケル－モリブデ

ンまたはコバルト-モリブデンなどの酸化物、または硫化物をシリカやアルミナなどの担体に担持させたNiMo_x触媒またはCoMo_x触媒などが挙げられる。低下下では、ニッケル-モリブデン触媒が好ましい。また、脱硫剤としては、酸化亜鉛やニッケル系収着剤などが単独または適宜担体に担持して用いられる。水素化触媒層では、原料炭化水素中の硫黄分が水素化されて硫化水素が生成される。その反応温度は、300～400℃であり、高純度水素を用いて脱硫を行うことで、脱硫効果も上がり、改質触媒の寿命も延びることになる。脱硫剤層では、例えば、 $H_2S + ZnO = ZnS + H_2O$ の反応が起きる。なお、脱硫後の原料炭化水素は、水蒸気改質部13に供給される。ここでは、原料炭化水素中の硫黄化合物を水添脱硫方法を採用したが、そのほか例えば硫黄化合物を、直接、触媒に吸着させる方法でもよい。この場合の触媒としては、例えばニッケル、亜鉛、銅などの金属やその酸化物、または硫化物、さらにはゼオライトや活性炭などが挙げられる。活性炭としては、ナトリウムなどのアルカリ金属を添着したもの、臭素を吸着した活性炭などを使用することができる。

【0016】この水蒸気改質部13は、脱硫された都市ガスに水または水蒸気を添加し、さらに改質触媒を接触させて水蒸気改質することで、高濃度水素含有ガスを製造する。この水蒸気改質部13には、ルテニウムまたはニッケルなどの元素をアルミナ、シリカなどの担体に担持した改質触媒が充填されている。このうち、ルテニウム系触媒の方が、炭素数の多い灯油などの原料を使用する場合は、炭素析出を抑制できるので好ましい。水蒸気改質部13では、脱硫された炭化水素の水蒸気改質が行なわれる。ここでの反応を、次に示す。



【0017】符号14は、水蒸気改質部13の周囲に外装されて、水素と空気中の酸素とを触媒燃焼させる触媒燃焼部である。なお、触媒燃焼部14は、水蒸気改質部13内に内装されていてもよく、さらには、伝熱性の高い熱交換型の反応器などでもよい。触媒燃焼部14の触媒としては、アルミナなどに白金、パラジウムなどを担持した触媒が用いられる。水素製造装置10の起動時の水蒸気改質部13の温度は、380℃以上、例えば380～500℃である。380℃未満では、反応転化率が低く、また水素、メタン、一酸化炭素などを含む可燃性ガスを触媒燃焼部で再利用する際に、これらの可燃性ガスの酸化反応が進まないという不都合が生じる。そして、最終的には800℃位が好ましい。

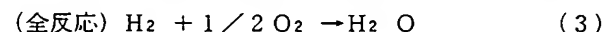
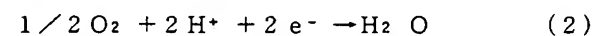
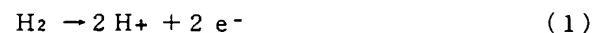
【0018】符号15は、水蒸気改質部13で製造された高濃度水素含有ガス中の一酸化炭素を、二酸化炭素および水素に転換する変成触媒が充填されたガス変成部で

ある。変成触媒としては、鉄-クロム（例えば、 $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$ 系触媒）や、銅-亜鉛などの酸化物である銅系触媒が用いられる。反応温度は、 $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$ 系触媒の場合では、300～450℃、銅系触媒については200～250℃までが好ましい。ここでの反応は、 $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ となる。

【0019】符号16は、上記ガス変成部15でガス変成された高濃度水素含有ガスを冷却して、このガス中に含まれる水分を凝縮させて除去するKO（ノックアウト）ドラムである。符号17は、水蒸気が除去されたガス変成後の高濃度水素含有ガスから高純度水素を圧力吸着分離するPSA（Pressure Swing Absorption）部である。ここでいう圧力吸着分離とは、高濃度水素含有ガスから吸着剤により水素以外の不純なガスを吸着除去し、吸着せずに透過した高純度水素を精製する方法である。符号18は、PSA部17で精製された高純度水素を貯蔵する水素貯蔵タンク（水素貯蔵部）である。水素貯蔵タンク18は、起動時に触媒燃焼用および水添ガス用に必要な量の水素を貯蔵できるものとし、コンパクト化を図るため、水素吸蔵合金が充填されたタンクが好ましい。

【0020】符号19は、水素貯蔵タンク18に一時貯蔵された高純度水素が供給される固体高分子型燃料電池（以下、燃料電池19という）である。その用途としては、例えば家庭用燃料電池、車載用燃料電池などが挙げられる。この燃料電池19は、電解質材料を有している。この電解質材料は、一般にイオン交換基としてスルホン酸基をもつ高分子イオン交換膜を有する。セルに水素（燃料）、酸素（酸化剤）を供給すると、次式の反応によって電気エネルギーを外部へ取り出すことができる。

【0021】



式(1)によって生成された水素イオンは、高分子イオン交換膜中のイオン交換基を介して水（ xH_2O ）とともに移動し、式(2)のように酸素と反応して水（ H_2O ）を生成する。なお、燃料電池19から排出された空気（酸素）は、触媒燃焼部14に供給してもよい。PSA部17で不純物が除去された高純度水素は、水分調整されたのちに燃料電池19に供給され、ここで水を生成しながら電気エネルギーが得られる。このPSA部17で精製分離された高純度水素中の不純物は、10ppm以下である。そのため、固体高分子型燃料電池19の電極が一酸化炭素によって被毒され、電池性能が低下する恐れが解消される。そして、PSA部17で得られた高純度水素の一部は、水添脱硫部12の水添脱硫用水素として再利用することができる。なお、燃料電池19の余剰分の高純度水素も、水添脱硫用水素として用いること

もできる。

【0022】符号20は、PSA部17で吸着除去されたオフガスが、一時貯蔵されるオフガスホルダ（オフガス貯蔵部）であり、水蒸気改質部13を加熱するための燃料として触媒燃焼部14に供給される。また、このオフガスホルダ20には、起動時および停止時に、KODラム16で水分が除去されたガス変成後の高濃度水素含有ガスがPSA部17を迂回して供給される。さらに、燃料電池19の反応しない水素の余剰ガスも一時オフガスホルダ20に貯蔵され触媒燃焼部14に供給させて、反応系内の熱源として利用される。

【0023】記号E1は、圧縮機11から水添脱硫部12に供給される都市ガスと、触媒燃焼部14からの燃焼ガスとを熱交換して、都市ガスを300～400℃の水添脱硫温度まで高める熱交換器である。記号E2は、水蒸気改質部13に供給ポンプPにより供給される水と、触媒燃焼部14からの燃焼ガスとを熱交換して、水蒸気改質用の水蒸気を発生させる熱交換器である。記号E3は、ガス変成部15でガス変成された高濃度水素含有ガス（200～350℃）と燃料電池19からの余剰分の高純度水素およびオフガスホルダ20に貯蔵されたオフガスとを熱交換して、ガス変成後の高濃度水素含有ガスを常温近くまで冷却する熱交換器である。熱交換器E3により触媒燃焼部14に再利用される水素、メタン、一酸化炭素などを含む可燃性ガスは、380℃以上に加熱・昇温される。380℃未満ではメタンの酸化反応が円滑に行われなからである。

【0024】なお、ここでの水素製造装置10は、圧縮機11、水添脱硫部12、水蒸気改質部13、触媒燃焼部14、ガス変成部15、PSA部17、水素貯蔵タンク18より構成されている。しかしながら、水蒸気改質部13の後段にガス変成部15を設けなくてもよいが、ガス変成部を設けた方が水素の量も増え、一酸化炭素も減らせるとともに、PSA部での高純度水素の吸着分離が常温という比較的低温で行われるので、熱効率としてはガス変成部を設置した方が好ましい。図中、符号21は、4方弁形式の流路切り換え装置（以下、4方弁という）である。

【0025】上記構成の水素製造装置10の起動方法およびその停止方法について、以下詳述する。まず、図1に基づき、起動時の操作を説明する。図1に示すように、バルブV11を開き、系外の空気を4方弁21を経て触媒燃焼部14に供給する。次いで、バルブV10を開いて、水素吸蔵合金が充填された水素貯蔵タンク18から高純度水素を、4方弁21を介して触媒燃焼部14に供給する。このようにして、空気と水素が供給されることで、この触媒燃焼部14内で触媒燃焼反応が行われる。触媒燃焼部14の燃焼ガス（排ガス）は、熱交換器E1、E2により熱交換され、その後、バルブV13を通過して系外へ排出される。触媒燃焼部14内での燃焼反

応が進み水蒸気改質部13の温度（380～800℃）が安定したなら、バルブV3を開いて、供給ポンプPから圧送された水が熱交換器E2によって水蒸気となり、水蒸気改質部13に供給される。それから、バルブV2を開き、水素貯蔵タンク18より水添脱硫用水素を水添脱硫部12に供給し、同様に、V1を開いて都市ガス（原料炭化水素）を水添脱硫部12に供給し、圧縮機11を起動する。これにより、水素貯蔵タンク18からの水添脱硫用水素が、圧縮機11によって水添脱硫部12に供給される都市ガスに添加される。その後、都市ガスおよび水添脱硫用水素は、熱交換器E1によって熱交換され、300～400℃まで加熱・昇温される。

【0026】都市ガスを水添脱硫部12に徐々に供給しながら、水蒸気改質部13における改質反応を開始して高濃度水素含有ガスを製造する。この高濃度水素含有ガスはガス変成部15に供給されてガス中の一酸化炭素が変成触媒により、二酸化炭素および水素に転換される。ガス変成部15でガス変成された高濃度水素含有ガスは熱交換器E3で冷却されて、このガス中に含まれる水分がKODラム16によって凝縮除去される。水分除去後の高濃度水素含有ガスの水素含有量が安定するまでバルブV16を開いてPSA部17を迂回させ、そのガスの一部または全部をオフガスホルダ20に貯蔵する。次いで、貯蔵された水素含有ガスは、熱交換器E3によって加温されて、バルブV9を開くとともに4方弁21を介して触媒燃焼部14に供給し燃焼される。このように、起動時に高濃度水素含有ガスが安定するまでPSA部17をバイパスするのは、PSA部17における運転を最適に行うためであり、PSA部17から吸着分離される高純度水素が安定するためである。

【0027】その後、ガス変成後の高濃度水素含有ガスが安定してから、バルブV4、V5、V6を開弁しPSA部17の運転を開始する。このうち、バルブV4、V5を開弁することで、ガス変成後の高濃度水素含有ガスが熱交換器E3、KODラム16を通過してPSA部17に供給され、この高濃度水素含有ガスからPSA部17の吸着剤に吸着されなかった高純度水素が精製分離され水素貯蔵タンク18に貯蔵される。一方、バルブV6を開弁することで、PSA部17で除去されたメタン、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気、水素などのオフガスがオフガスホルダ20、熱交換器E3、バルブV9および4方弁21を通過して触媒燃焼部14に供給される。

【0028】水添脱硫部12内および水蒸気改質部13内での反応が安定し、PSA部17内で高純度水素が安定的に精製分離されるようになったとき、バルブV7、V8、V12を開き、バルブV16を閉じる。このようにして、バルブV7を介して水素貯蔵タンク18から燃料電池19に高純度水素が供給される。一方、バルブV12を介して、系外の空気が燃料電池19に供給される。これにより、燃料電池19内でイオン反応が発生し

て、外部へ電気エネルギーを取り出すことができる。さらに、バルブV 8を介して、燃料電池1 9から余剰分の高純度水素が、オフガスホルダ2 0、熱交換器E 3、バルブV 9、4方弁2 1を通過して触媒燃焼部1 4へ供給される。そして、バルブV 1 0を閉弁することで、水素貯蔵タンク1 8から触媒燃焼部1 4へ向かう高純度水素の供給が停止される。

【0 0 2 9】なお、このシステム起動時には、このように触媒燃焼方式を採用することで、あらかじめ水素貯蔵タンク1 8に貯蔵された高純度水素を触媒燃焼部1 4に供給するだけで、容易に系内の水素製造の各反応を開始させることができる。同様に、水添脱硫用水素も水素貯蔵タンク1 8より供給することができる。これにより、従来必要とされていた脱硫用の水素ポンプおよび起動時の窒素ポンプが不要となる。その結果、ポンプの設置面積の低減や運転コストの低減など、さらにはポンプ交換作業が不要になるなどの効果が得られる。また、P S A部1 7で精製分離された高純度水素の一部を水添脱硫用水素として用いたことで、脱硫効率も高まり、水蒸気改質触媒の寿命も延びるとともに、燃料電池1 9に不純物の少ない高純度水素を供給できるので、電極の一酸化炭素による被毒による電池性能の低下も防ぐことができる。なお、図中のバルブ1 4は、この起動時および運転時において常時閉じている。

【0 0 3 0】次に、図2に基づいて、停止時の操作を説明する。図2に示すように、まずバルブV 7、V 8、V 1 2を閉じ、水素貯蔵タンク1 8から燃料電池1 9への高純度水素の供給および系外からの空気の供給を停止し、燃料電池1 9内でのイオン反応を停止させる。次に、バルブV 4、V 5、V 6を閉じP S A部1 7を停止する。ガス変成されて水分が除去された改質ガス（高濃度水素含有ガス）は、P S A部1 7を迂回して、バルブV 1 6、オフガスホルダ2 0、熱交換器E 3、バルブV 9および4方弁2 1を通過して触媒燃焼部1 4に供給し燃焼される。次に、バルブV 1 1を調整して、系外からの空気の供給量を徐々に絞り、触媒燃焼部1 4からの燃焼ガス中の酸素濃度をゼロにする。なお、このとき、燃焼ガスの酸素濃度の調整や急激な温度低下を防止するため、バルブV 1 0および必要ならばバルブV 1 5を調整することで、水素貯蔵タンク1 8内の高純度水素や系内の都市ガスを補助燃料としてこの触媒燃焼部1 4へ供給してもよい。このような酸素濃度の調整は、触媒燃焼部1 4に供給される空気の量を徐々に減らしていく際、例えばそれが不十分な場合には、触媒燃焼部1 4の燃焼ガス中に誤って酸素が混入されてしまい、水蒸気改質部1 3などの系内へ酸素が含まれる恐れを解消するためである。続いて、バルブV 1を調整することで、都市ガスの供給量を徐々に落としながらバルブV 1 4を開き、触媒燃焼部1 4からの燃焼ガスを圧縮機1 1で反応系内へ徐々に供給して循環させる。このとき、燃焼ガスの排気バ

ルブであるバルブV 1 3を閉めて燃焼ガスの排気を停止する。

【0 0 3 1】そして、バルブV 2、V 3を調整することで、水素貯蔵タンク1 8から系内への水添脱硫用水素の供給、および、供給ポンプPによる系内への水蒸気の供給を徐々に減らしながら、反応系内（水添脱硫部1 2、水蒸気改質部1 3、触媒燃焼部1 4、ガス変成部1 5）の可燃性ガス濃度を低下させる。最終的に、バルブV 1を完全に閉めて都市ガスの供給を停止する。さらに、バルブV 2、V 3を閉弁、さらに必要であれば、バルブV 1 0、V 1 5を閉弁して、水添脱硫用水素の供給、水蒸気の供給、補助燃料の触媒燃焼部への供給を停止する。それから、バルブV 1 0を閉じ（必要であれば、バルブV 1 5も閉じる）、補助燃料の触媒燃焼部1 4への供給を停止する。続いて、系内の可燃性ガスを、完全に窒素、二酸化炭素および水蒸気に置換し、バルブV 1 1を閉弁して触媒燃焼部1 4への空気の供給を停止する。さらに、系内（水蒸気改質部1 3）の温度が1 0 0℃以下まで低下したなら、圧縮機1 1を停止し、全ての運転を停止する。なお、停止時の温度は、系内の水分が除去できるので、常温まで下げるのが好ましい。なお、系内のガスをパージする必要がある場合には、バルブV 1 3を開放し、パージが終了したなら全てのバルブV 1～V 1 6を閉弁する。このとき、系内の圧力を保ったまま全てのバルブV 1～V 1 6を閉弁すれば、停止中に外部から空気が系内に流れ込むことがない。その結果、次の起動操作時に触媒の酸化を防止することができる。

【0 0 3 2】以上のように、このシステム停止時には、徐々に可燃性ガスの濃度を下げながら、酸素を含まない燃焼ガス（排ガス）を反応系内へリサイクルさせる。これにより、最終的に窒素と二酸化炭素と水蒸気に変換され停止する。その結果、各触媒の活性が低下したり、特にルテニウム系の触媒などの場合には高温で猛毒を発生するなどの不具合がある触媒の酸化を防止したり、さらに置換用のポンプなどが不要となる。また、この触媒燃焼方式では低濃度でも酸化反応を行えるため、停止操作時に可燃性ガスの濃度を徐々に減らしていく際に、不完全燃焼を防止し、燃焼反応を継続することができる。

【0 0 3 3】

【発明の効果】本発明にあつては、窒素ポンプ、水素ポンプを使用せずに水素製造装置の起動・停止が行えるので、運転コストや設置面積の低減、危険な窒素および水素ポンプ交換などの作業が不要となるといった効果を得ることができる。また、起動・停止の操作は、シーケンスを組むことで自動化も行うことができる。水蒸気改質部の昇温が触媒燃焼方式によるため、装置のコンパクト化、低NO_x化などの効果も得ることができる。また、高純度水素精製部として、ガス変成部およびP S A部を採用し、固体高分子型燃料電池に不純物の少ない高純度

水素を供給するので、電極の被毒も少なく電池の性能低下を防止することができる。さらには、車載用や家庭用の燃料電池向けなどの水素製造装置でポンペを置けない場合にも対応できる。

【図面の簡単な説明】

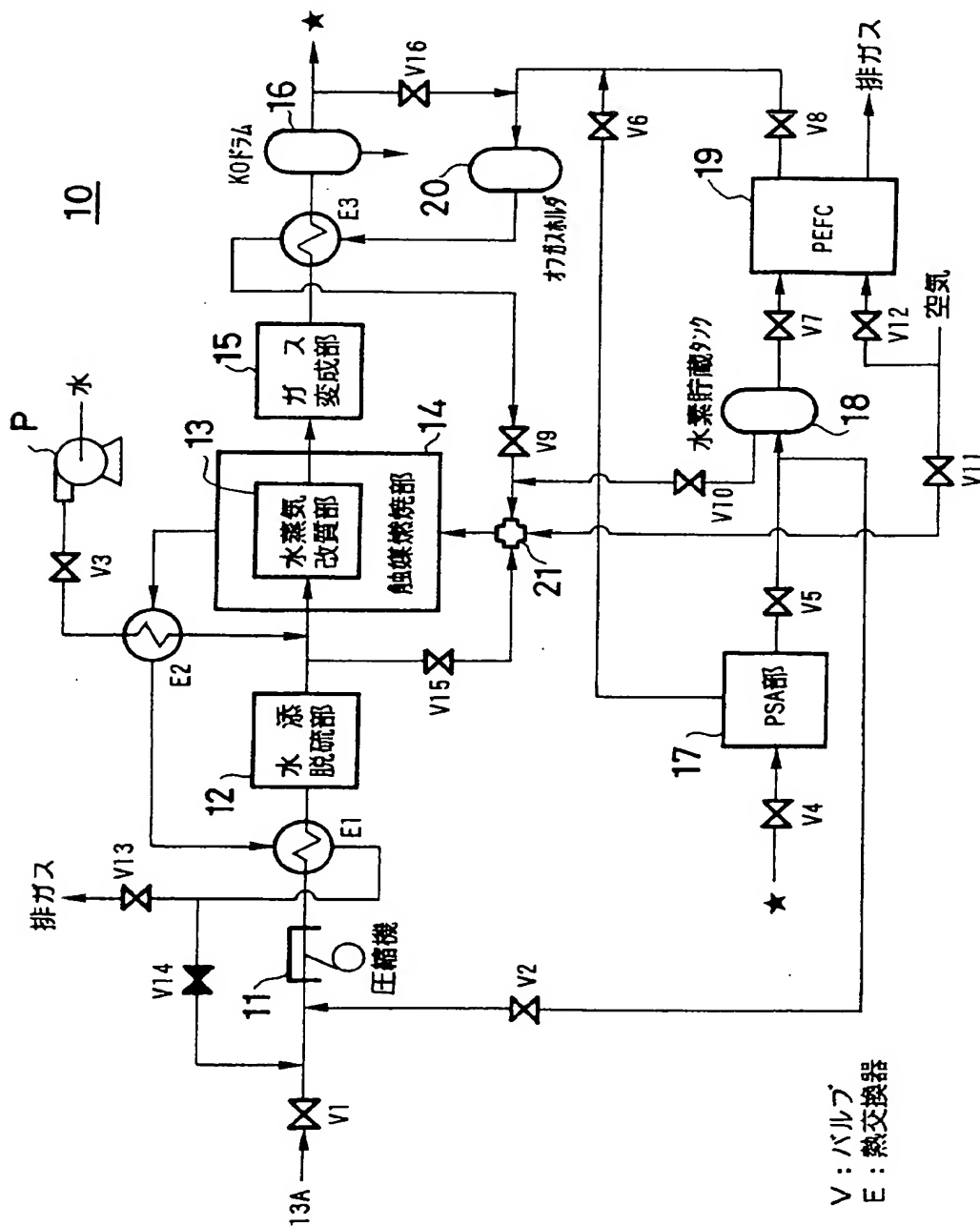
【図1】 本発明の一実施の形態に係る水素製造装置の起動方法を示す系統図である。

【図2】 本発明の一実施の形態に係る水素製造装置の停止方法を示す系統図である。

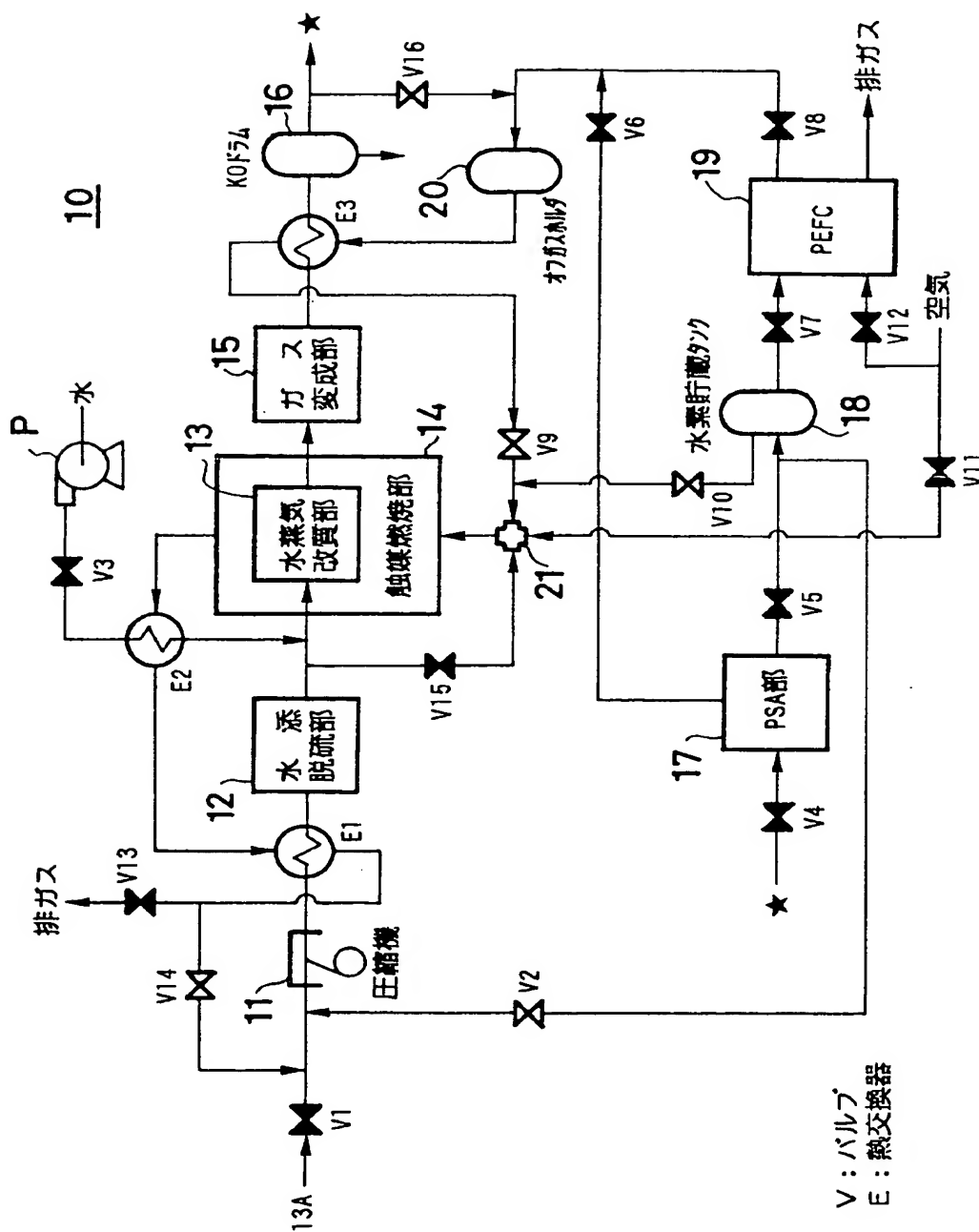
【符号の説明】

- 10 水素製造装置
- 11 圧縮機
- 12 水添脱硫部（脱硫部）
- 13 水蒸気改質部
- 14 触媒燃焼部
- 15 ガス変成部
- 17 PSA部
- 18 水素貯蔵タンク（水素貯蔵部）
- 19 固体高分子型燃料電池（燃料電池）
- 10 20 オフガスホルダ（オフガス貯蔵部）

【図1】



【圖 2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

H O 1 M 8/04

識別記号

FI

H O 1 M 8/04

テ-マ-ト・(参考)

X
Y
J
G

8/06
8/10

8/06
8/10